

S. Doi et al.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

11/29/01

Q67430

#5

1 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-371180

出 願 人

Applicant(s):

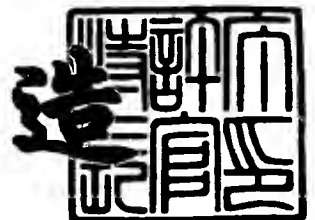
住友化学工業株式会社



2001年 9月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3082450

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152181

【提出日】 平成12年12月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/14
C08G 61/00

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 土居 秀二

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 津幡 義昭

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 上岡 隆宏

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

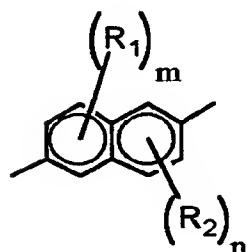
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子蛍光体およびそれを用いた高分子発光素子

【特許請求の範囲】

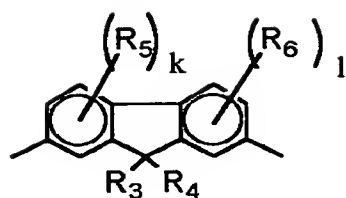
【請求項 1】

固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子蛍光体であって、下記式 (1) および式 (2) で示される繰り返し単位をそれぞれ 1 種類以上含むことを特徴とする高分子蛍光体。



..... (1)

〔ここで、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 m 、 n は、それぞれ独立に $0 \sim 3$ の整数である。ただし、 m と n が同時に 0 になることはない。 m が 2 以上の場合、複数ある R_1 は同一でも異なってもよい。 n が 2 以上の場合、複数ある R_2 は同一でも異なってもよい。また、 R_1 、 R_2 が連結して環を形成していてもよい。さらに、 R_1 、 R_2 がアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。〕



..... (2)

〔ここで、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基および複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。 R_5 、 R_6 は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 k 、 1 は、それぞれ独立に0～3の整数である。 k が2以上の場合、複数ある R_5 は同一でも異なってもよい。 1 が2以上の場合、複数ある R_6 は同一でも異なってもよい。 $R_3 \sim R_6$ が連結して環を形成していてもよい。さらに、 $R_3 \sim R_6$ がアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。〕

【請求項2】

式(1)および式(2)で示される繰返し単位の合計が全繰返し単位の50モル%以上であり、かつ式(1)で示される繰返し単位の合計が、式(1)および式(2)で示される繰返し単位の合計の0.1モル%以上50モル%以下であることを特徴とする請求項1記載の高分子蛍光体。

【請求項3】

少なくとも一方が透明または半透明である一对の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する高分子発光素子において、請求項1または2記載の高分子蛍光体が、該発光層中に含まれることを特徴とする高分子発光素子。

【請求項4】

少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して導電性高分子を含む層を設けたことを特徴とする請求項3記載の高分子発光素子。

【請求項 5】

少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して膜厚 2 n m 以下の絶縁層を設けたことを特徴とする請求項 3 記載の高分子発光素子。

【請求項 6】

陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項 7】

陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項 8】

陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層、および陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項 9】

請求項 3 ～ 8 のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とする面状光源。

【請求項 1 0】

請求項 3 ～ 8 のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。

【請求項 1 1】

請求項 3 ～ 8 のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするドットマトリックス表示装置。

【請求項 1 2】

請求項 3 ～ 8 のいずれかに記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子蛍光体およびそれを用いた高分子発光素子（以下、高分子 L

EDということがある。) に関する。

【0002】

【従来の技術】

高分子量の発光材料（高分子蛍光体）は低分子系のそれとは異なり溶媒に可溶で塗布法により発光素子における発光層を形成できることから種々検討されており、例えば、フルオレンと無置換ナフタレンとからなる高分子蛍光体が知られている（ジャーナル・オブ・マテリアルズ・サイエンス：マテリアルズ・イン・エレクトロニクス（J. Mater. Sci. Mater. Ele.）第11巻、111頁（2000年））。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、フルオレンとナフタレンとからなる高分子蛍光体であって、より強い蛍光を有する高分子蛍光体および該高分子蛍光体を用いて、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDを提供することにある。

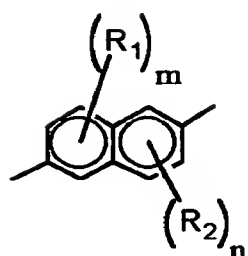
【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子蛍光体であって、置換基を有する2, 6-ナフタレンとフルオレンとからなる高分子蛍光体が、より強い蛍光を有しており、該高分子蛍光体を用いることにより、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDが得られることを見出し、本発明に至った。

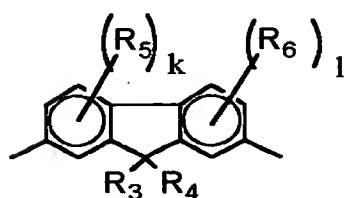
【0005】

すなわち本発明は、〔1〕固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子蛍光体であって、下記式（1）および式（2）で示される繰り返し単位をそれぞれ1種類以上含む高分子蛍光体に係るものである。



..... (1)

〔ここで、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 m 、 n は、それぞれ独立に0～3の整数である。ただし、 m と n が同時に0になることはない。 m が2以上の場合、複数ある R_1 は同一でも異なってもよい。 n が2以上の場合、複数ある R_2 は同一でも異なってもよい。また、 R_1 、 R_2 が連結して環を形成していてもよい。〕



..... (2)

〔ここで、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基および複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。 R_5 、 R_6 は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、複素

環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。

k、l は、それぞれ独立に 0～3 の整数である。k が 2 以上の場合、複数ある R_5 は同一でも異なってもよい。l が 2 以上の場合、複数ある R_6 は同一でも異なってもよい。 $R_3 \sim R_6$ が連結して環を形成していてもよい。さらに、 $R_3 \sim R_6$ がアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。]

【0006】

また、本発明は、〔2〕少なくとも一方が透明または半透明である一对の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する高分子発光素子において、上記〔1〕の高分子蛍光体が、該発光層中に含まれることを特徴とする高分子発光素子に係るものである。さらに、本発明は、〔3〕上記〔2〕の高分子発光素子を用いた面状光源に係るものである。次に、本発明は、〔4〕上記〔2〕の高分子発光素子を用いたセグメント表示装置に係るものである。また、本発明は、〔5〕上記〔2〕の高分子発光素子を用いたドットマトリックス表示装置に係るものである。さらに本発明は、〔6〕上記〔2〕の高分子発光素子をバックライトとする液晶表示装置に係るものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

【0008】

本発明の高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であり、上記式（1）および式（2）で示される繰返し単位をそれぞれ 1 種類以上含む。

式（1）および式（2）で示される繰返し単位の合計が全繰返し単位の 50 モル%以上であることが好ましい。また式（1）で示される繰返し単位の合計が、式（1）および式（2）で示される繰返し単位の合計の 0.1 モル%以上 50 モル%以下であることが好ましい。式（1）および式（2）で示される繰返し単位の合計が全繰返し単位の 50 モル%以上であり、かつ式（1）で示される繰返し単位の合計が、式（1）および式（2）で示される繰返し単位の合計の 0.1 モル%以上 50 モル%以下であることがさらに好ましい。

【 0 0 0 9 】

上記式 (1) で示される繰り返し単位は、置換基を有する 2, 6-ナフタレン基である。また、上記式 (2) で示される繰り返し単位は、置換基を有していても良いフルオレン基である。上記式 (1) における R_1 、 R_2 および上記式 (2) における R_5 、 R_6 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。

【 0 0 1 0 】

R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 が、シアノ基以外の置換基である場合について述べる。

アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常 1 ~ 20 程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【 0 0 1 1 】

アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常 1 ~ 20 程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【 0 0 1 2 】

アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常 1 ～ 20 程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、*i*-プロピルチオ基、ブチルチオ基、*i*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0013】

アルキルシリル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常 1 ～ 60 程度であり、具体的には、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、*i*-プロピルシリル基、ブチルシリル基、*i*-ブチルシリル基、*t*-ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、シクロヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ラウリルシリル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、*i*-プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基が好ましい。

【0014】

アルキルアミノ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジアルキルアミノ基でもよく、炭素数は通常 1 ～ 40 程度であり、

具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、*i*-プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、*i*-ブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

【0015】

アリール基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基（ $C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。）、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。

【0016】

アリールオキシ基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0017】

アリールシリル基は、炭素数は通常6～60程度であり、フェニルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルシリル基、1-ナフチルシリル基、2-ナフチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルシリル基が好ましい。

【0018】

アリールアミノ基は、炭素数は通常6～60程度であり、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ（ $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル）アミノ基、ジ（ $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル）アミノ基、1

－ナフチルアミノ基、2－ナフチルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

【0019】

アリールアルキル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1－ナフチル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2－ナフチル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

【0020】

アリールアルコキシ基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1－ナフチル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2－ナフチル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

【0021】

アリールアルキルシリル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、1－ナフチル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、2－ナフチル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、フェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基が好ましい。

【0022】

アリールアルキルアミノ基としては、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル－ $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基

、ジ ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル) アミノ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基などが例示され、などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル) アミノ基が好ましい。

【0023】

複素環化合物基としては、炭素数は通常4～60程度であり、具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

【0024】

上記式(2)における R_3 、 R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基および複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。

【0025】

R_3 、 R_4 が、水素原子以外の置換基である場合について述べると、アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0026】

アリール基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。

【0027】

複素環化合物基は、炭素数は通常4～60程度であり、具体的には、チエニル

基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

m 、 n は、それぞれ独立に0～3の整数である。ただし、 m と n が同時に0になることはなく、上記式(1)で示される繰り返し単位は、必ず1つ以上の置換基を有する。 k 、 l は、それぞれ独立に0～3の整数である。

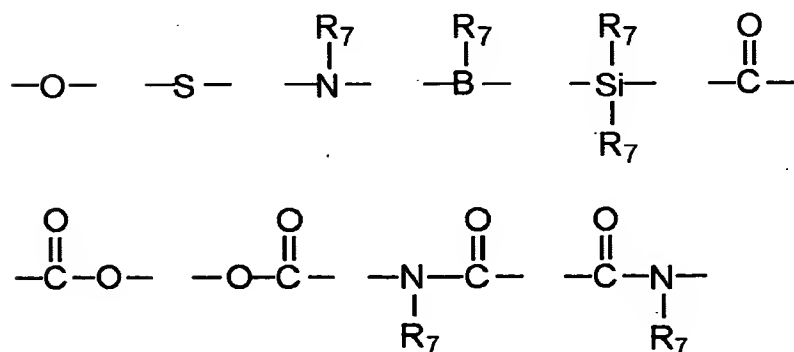
上記式(1)で示される繰り返し単位において、 m が2以上の場合、複数ある R_1 は同一でも異なってもよい。 n が2以上の場合、複数ある R_2 は同一でも異なってもよい。また、 R_1 、 R_2 が連結して環を形成していてもよい。さらに、 R_1 、 R_2 がアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖はヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。

また、上記式(2)で示される繰り返し単位において、 k が2以上の場合、複数ある R_5 は同一でも異なってもよい。 l が2以上の場合、複数ある R_6 は同一でも異なってもよい。また、 $R_3 \sim R_6$ が連結して環を形成していてもよい。さらに、 $R_3 \sim R_6$ がアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。

ここに、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

ヘテロ原子を含む基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

【0028】



ここで、 R_7 としては、例えば、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基が挙げられる。

【0029】

アルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合としては、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4- $C_{11} \sim C_{12}$ アルキルシクロヘキシル基などが例示される。高分子蛍光体の溶媒への溶解性を高めるためには、上記式(1)の置換基のうちの1つ以上に環状または分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。

蛍光の強い材料を得るためには、置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

さらに、 $R_1 \sim R_6$ の例のうち、アリール基や複素環化合物基をその一部に含む場合は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

【0030】

また、高分子蛍光体の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていても良い。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素-炭素結合を介してアリール基または複素環化合物基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

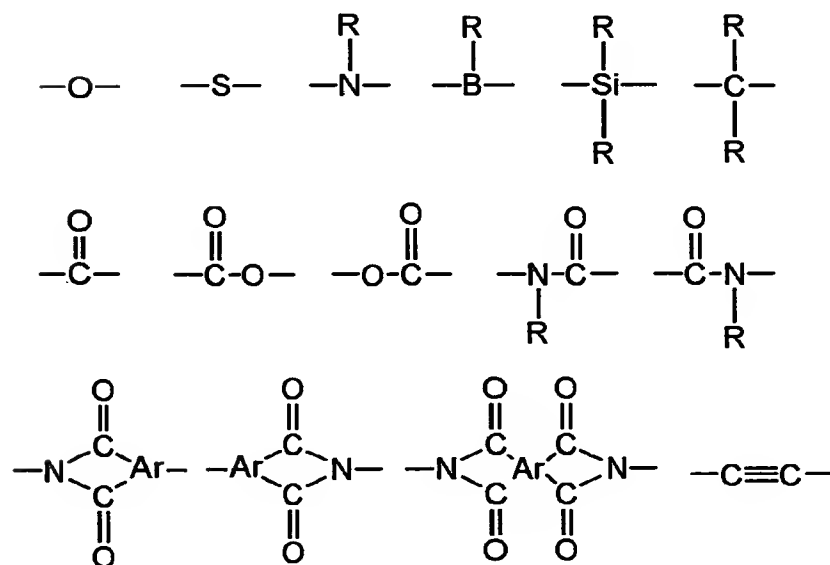
【0031】

該高分子蛍光体の合成法としては、例えば該当するモノマーからSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、 $Ni(0)$ 触媒により重合する方法、 $FeCl_3$ 等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。これらのうち、Suzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、 $Ni(0)$ 触媒により重合する方法が、反応制御が容易であり、好ましい。

【0032】

なお、該高分子蛍光体は、蛍光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、上記式(1)または上記式(2)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、式(1)または式(2)で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。結合構造としては、以下に示すもの、以下に示すものとビニレン基を組み合わせたもの、および以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基および炭素数4～60の複素環化合物基からなる群から選ばれる基であり、Arは炭素数6～60個の炭化水素基を示す。

【0033】



【0034】

また、該高分子蛍光体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であっ

てもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

【0035】

また、薄膜からの発光を利用するので該高分子蛍光体は、固体状態で発光を有するものが好適に用いられる。

【0036】

該高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0037】

該高分子蛍光体は、数平均分子量がポリスチレン換算で $10^3 \sim 10^8$ であり、それらの繰り返し構造の合計数は、繰り返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数が、好ましくは20～10000、さらに好ましくは30～10000、特に好ましくは50～5000である。

これらの高分子蛍光体を高分子LEDの発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましく、また合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化处理をすることが好ましい。

【0038】

次に、本発明の高分子LEDについて説明する。本発明の高分子LEDの構造としては、少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に発光層を有する高分子LEDであり、本発明の高分子蛍光体が、該発光層中に含まれる。

【0039】

また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

【0040】

例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

【0041】

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層(正孔注入層、電子注入層)と一般に呼ばれることがある。

【0042】

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

【0043】

積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0044】

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【 0 0 4 6 】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 S/cm 以下がさらに好ましい。

【 0 0 4 7 】

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

【 0 0 4 8 】

ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

【 0 0 4 9 】

電荷注入層の膜厚としては、例えば $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であり、 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ が好ましい。

【 0 0 5 0 】

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【 0 0 5 1 】

膜厚 2 nm 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子 LED としては、陰極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子 LED、陽極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子 LED が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

具体的には、例えば、以下の q) ~ ab) の構造が挙げられる。

q) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 発光層 / 陰極

r) 陽極 / 発光層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極

- s) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／発光層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- aa) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- ab) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極

高分子 L E D 作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【 0 0 5 3 】

発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば 1 n m から 1 μ m であり、好ましくは 2 n m ～ 5 0 0 n m であり、さらに好ましくは 5 n m ～ 2 0 0 n m である。

【 0 0 5 4 】

本願発明の高分子 L E D においては、発光層に上記高分子蛍光体以外の発光材

料を混合して使用してもよい。また、本願発明の高分子LEDにおいては、上記高分子蛍光体以外の発光材料を含む発光層が、上記高分子蛍光体を含む発光層と積層されていてもよい。

【0055】

該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

【0056】

具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0057】

本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

【0058】

具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0059】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ（*p*-フェニレンビニレン）もしくはその誘導体、またはポリ（2，5-チエニレンビニレン）もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【 0 0 6 1 】

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー（Chem. Rev.）第89巻、1359頁（1989年）、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【 0 0 6 2 】

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【 0 0 6 3 】

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【 0 0 6 4 】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタ

ン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【 0 0 6 5 】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【 0 0 6 6 】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【 0 0 6 7 】

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【 0 0 6 8 】

本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン

もしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

【0069】

具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0070】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0071】

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0072】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および／または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【 0 0 7 3 】

溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【 0 0 7 4 】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）もしくはその誘導体、ポリ（2, 5-チエニレンビニレン）もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【 0 0 7 5 】

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【 0 0 7 6 】

本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【 0 0 7 7 】

本発明において、陽極側が透明または半透明であることが好ましいが、該陽極

の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜（NE SAなど）や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【 0 0 7 8 】

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm～1 μ mであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。

【 0 0 7 9 】

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてもよい。

【 0 0 8 0 】

本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アル

ミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

【0081】

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nmから10 μ mであり、好ましくは20nm～1 μ mであり、さらに好ましくは50nm～500nmである。

【0082】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2nm以下の層を設けても良く、陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および／または保護カバーを装着することが好ましい。

【0083】

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【0084】

本発明の高分子LEDを用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰

極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立に On / Off できるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせてアクティブ駆動しても良い。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

【 0 0 8 5 】

さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

【 0 0 8 6 】

【実施例】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

【 0 0 8 7 】

実施例 1

< 2, 6-ジブロモ-1, 5-ジヘキシルオキシナフタレンの合成 >

不活性雰囲気下、エタノール (60 ml) にナトリウムエトキシド (2.76 g、40.6 mmol) と 2, 6-ジブロモ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン (5 g、15.7 mmol) を加え溶解させた。還流下にてヘキシルブロミド (

6.7 g、40.6 mmol) のエタノール (10 ml) 溶液を 10 分間かけて滴下した。そのまま 5 時間還流後、放冷した。反応混合物を 1 N 水酸化ナトリウム水溶液に加え、析出した沈殿を濾別した。沈殿を塩化メチレンで洗浄後、洗浄液を減圧下濃縮し、粗生成物を得た。シリカゲルクロマトグラフィー (トルエン : ヘキサン = 4 : 1) にて精製し、目的物を得た。収量 3.72 g、収率 48% であった。

【0088】

<9, 9-ジオクチルフルオレン-2, 7-ビス(エチレンボロネート)の合成>

2, 7-ジブロモフルオレン (25 g、77 mmol)、オクチルブロマイド (44.7 g、0.596 mol)、水酸化ナトリウム (37.5 g、0.937 mol)、テトラブチルアンモニウムブロミド (0.5 g、1.55 mmol) をジメチルスルホキシド (75 ml) - 水 (37.5 ml) 混合溶媒に溶解させ、80℃ にて 6 時間保温した。冷却後、トルエン (100 ml) および水 (100 ml) を加え有機層を分液した。有機層を水洗、3% 塩酸で洗浄、さらに水洗し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を減圧留去し、得られた組成物をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジオクチルフルオレンを得た。(収量: 26.85 g、収率 79%)

得られた 2, 7-ジブロモ-9, 9-ジオクチルフルオレン (24.7 g、22.8 mmol) を不活性雰囲気下にてテトラヒドロフランに溶解させ、-70℃ 以下に冷却した。これに 1.6 M の *n*-ブチルリチウム (61.9 ml) を 40 分間かけて滴下し、そのまま 2 時間攪拌後、トリメトキシボラン (14.0 g、135 mmol) を 5 分間かけて滴下した。室温まで昇温した後、5% 硫酸へ加え、有機層を分液した。水層を酢酸エチルにて抽出後、有機層を集め、水洗した。有機層をモレキュラーシーブスにて乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をヘキサンに懸濁させ、不溶物を濾別し、9, 9-ジオクチルフルオレン-2, 7-ジボロン酸の粗生成物を得た (12.56 g、26.3 mmol)。

この粗生成物をエチレングリコール (33.85 g、0.545 mol) とともにトルエン 630 ml に溶解させ、115℃ にてトルエンを 500 ml 留去し、同量のトルエンを追加した。留去・追加を 2 回繰り返したのち、放冷し、有機

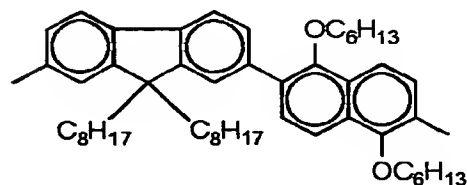
層を水洗し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を減圧留去した後、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン：酢酸エチル=5：1)で精製し、9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ビス(エチレンボロネート)を得た。収量：6.65g、収率：54%であった。

【0089】

＜ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-1,5-ジヘキシルオキシ-2,6-ナフタレン)の合成＞

不活性雰囲気下にて9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ビス(エチレンボロネート)(305mg、0.574mmol)、2,6-ジブromo-1,5-ジヘキシルオキシナフタレン(266mg、0.549mmol)、および *alliquat 336* (200mg、0.497mmol) をトルエン(10ml)に溶解させ、これに炭酸カリウム(225mg、1.49mmol)の水溶液10mlを加えた。さらにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(19mg、0.015mmol)を加え、20時間加熱還流した。放冷後分液し、有機層を水洗した。この有機層をメタノールに滴下し、析出した沈殿を濾別し、高分子蛍光体1を得た。収量は190mgであった。NMRより、仕込みモノマーから予想される下式の繰り返し単位を有するポリマーが得られていることを確認した。

【0090】



【0091】

該高分子蛍光体1のポリスチレン換算の数平均分子量は、 1.9×10^4 であった。高分子蛍光体1は、トルエン、クロロホルムなどの溶媒に可溶であった。

【0092】

＜蛍光特性の評価＞

高分子蛍光体 1 の 0.4 wt % クロロホルム溶液を石英上にスピコートして高分子蛍光体 1 の薄膜を作成した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルとを、それぞれ紫外可視吸収分光光度計（日立製作所 UV 3500）および蛍光分光光度計（日立製作所 850）を用いて測定した。蛍光強度の算出には、350 nm で励起した時の蛍光スペクトルを用いた。横軸に波数をとってプロットした蛍光スペクトルの面積を、350 nm での吸光度で割ることにより蛍光強度の相対値を求めた。

高分子蛍光体 1 の蛍光ピーク波長は 484 nm で、蛍光強度の相対値は 2.0 であった。

【0093】

<素子の作成および評価>

スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板に、ポリ（エチレンジオキシチオフェン）／ポリスチレンスルホン酸の溶液（バイエル社、Baytron）を用いてスピコートにより 50 nm の厚みで成膜し、ホットプレート上で 120℃ で 10 分間乾燥した。次に、高分子蛍光体 1 の 1.5 wt % トルエン溶液を用いてスピコートにより約 70 nm の厚みで成膜した。さらに、これを減圧下 80℃ で 1 時間乾燥した後、陰極バッファ層として、フッ化リチウムを 0.4 nm、陰極として、カルシウムを 25 nm、次いでアルミニウムを 40 nm 蒸着して、高分子 LED を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 8 \times 10^{-6}$ Torr であった。得られた素子に電圧を引加することにより、高分子蛍光体 1 からの EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。発光効率は最大約 1.4 cd/A であった。

【0094】

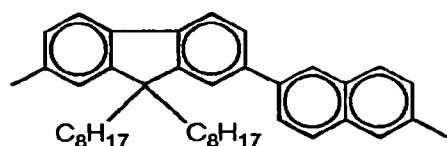
比較例 1

<ポリ（9,9-ジオクチルフルオレン-1,5-ジヘキシルオキシナフタレン）の合成>

不活性雰囲気下にて 9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ビス（エチレンボロネート）（305 mg、0.574 mmol）、2,6-ジブROMONAFタレン（142 mg、0.549 mmol）、および aliquat 336（200

mg、0.497 mmol) をトルエン (10 ml) に溶解させ、これに炭酸カリウム (225 mg、1.49 mmol) の水溶液 10 ml を加えた。さらにテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (19 mg、0.015 mmol) を加え、20 時間加熱還流した。放冷後分液し、有機層を水洗した。この有機層をメタノールに滴下し、析出した沈殿を濾別し、高分子蛍光体 2 を得た。収量は 99 mg であった。NMR より、仕込みモノマーから予想される下式の繰り返し単位を有するポリマーが得られていることを確認した。

【0095】



【0096】

該高分子蛍光体 2 のポリスチレン換算の数平均分子量は、 2.0×10^4 であった。高分子蛍光体 2 は、トルエン、クロロホルムなどの溶媒に可溶であった。

< 蛍光特性の評価 >

実施例 1 と同じ方法で、高分子蛍光体 2 の蛍光強度の相対値を求めた。

高分子蛍光体 2 の蛍光ピーク波長は 428 nm で、蛍光強度の相対値は 0.42 であった。

【0097】

< 素子の作成および評価 >

高分子蛍光体 1 の代わりに高分子蛍光体 2 を用いた以外は実施例 1 と同じ方法で、高分子 LED を作製した。得られた素子に電圧を印加することにより、高分子蛍光体 1 からの EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。発光効率は最大約 0.1 cd/A であった。

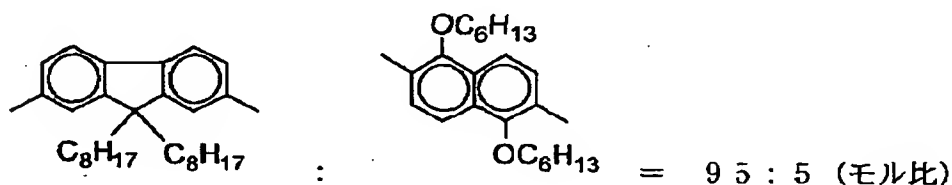
【0098】

実施例 2

< ポリ (9,9-ジオクチルフルオレン-*co*-1,5-ジヘキシルオキシ-2,6-ナフタレン) の合成 >

不活性雰囲気下にて9, 9-ジオクチルフルオレン-2, 7-ビス(エチレンボロネート)(305mg、0.574mmol)、2, 7-ジブromo-9, 9-ジオクチルフルオレン(270mg、0.492mmol)、2, 6-ジブromo-1, 5-ジヘキシルオキシナフタレン(26.6mg、0.0549mmol)、およびaliquat 336(222mg、0.549mmol)をトルエン(10ml)に溶解させ、これに炭酸カリウム(238mg、1.72mmol)の水溶液10mlを加えた。さらにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(1.27mg、0.0011mmol)を加え、10時間加熱還流した。放冷後分液し、有機層を水洗した。この有機層をメタノールに滴下し、析出した沈殿を濾別し、高分子蛍光体3を得た。収量は280mgであった。仕込みモノマーから予想されるポリマーの構造および繰り返し単位のリモル比は、下式のとおりである。NMRより、下式に相当する繰り返し単位を有するポリマーが得られていることを確認した。

【0099】



【0100】

該高分子蛍光体3のポリスチレン換算の数平均分子量は、 3.5×10^4 であった。高分子蛍光体3は、トルエン、クロロホルムなどの溶媒に可溶であった。

<蛍光特性の評価>

実施例1と同じ方法で、高分子蛍光体3の蛍光強度の相対値を求めた。

高分子蛍光体3の蛍光ピーク波長は426nmで、蛍光強度の相対値は4.98であった。

【0101】

【発明の効果】

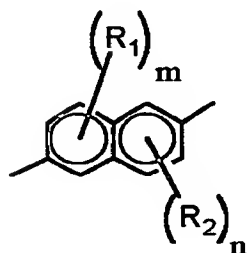
本発明の高分子蛍光体は、フルオレンとナフタレンとからなる高分子蛍光体であって、より強い蛍光を有し、高分子LEDやレーザー用色素として好適に用いることができる。また、該高分子蛍光体を用いた高分子LEDは、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDである。したがって、該高分子LEDは、液晶ディスプレイのバックライトまたは照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

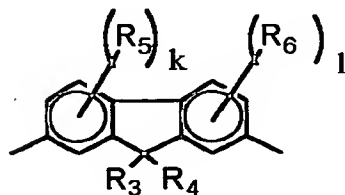
【課題】フルオレンとナフタレンとからなる高分子蛍光体であって、より強い蛍光を有する高分子蛍光体および該高分子蛍光体を用いて、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDを提供する。

【解決手段】〔1〕固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子蛍光体であって、下記式（1）および式（2）で示される繰り返し単位をそれぞれ1種類以上含む高分子蛍光体。



..... (1)

〔 R_1 、 R_2 は、アルキル基等。 m 、 n は、 $0 \sim 3$ の整数。ただし、 m と n が同時に0になることはない。〕



..... (2)

〔 R_3 、 R_4 は、水素原子、アルキル基等。 R_5 、 R_6 は、アルキル基等。 k 、 l は、 $0 \sim 3$ の整数。〕〔2〕少なくとも一方が透明または半透明である一对の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する高分子発光素子において、上記〔1〕の高分子蛍光体が、該発光層中に含まれる高分子発光素子。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社